

- [10] Kristallstrukturanalyse von **1**:  $C_{40}H_{86}BiLiO_4P_6$ ,  $M_r = 1032.83$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.727(2)$ ,  $b = 17.710(3)$ ,  $c = 26.131(4)$  Å,  $\beta = 102.268(4)^\circ$ ,  $V = 5303.2(15)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.292$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2136$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 3.538$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 223(2)$  K. Die Datensammlung erfolgte auf einem Siemens-P4-Diffraktometer. 7316 Reflexe (5696 unabhängige,  $R_{\text{int}} = 0.0884$ , absorptionskorrigiert  $T_{\text{max}} = 0.756$ ,  $T_{\text{min}} = 0.327$ , 467 Parameter) wurden an einem schockgeköhlten Kristall ( $0.30 \times 0.30 \times 0.15$  mm<sup>3</sup>) im Öltropfen im Bereich von  $2.6^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$  gesammelt. Der Kristall streute im hohen  $2\theta$ -Bereich allerdings nur schwach. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren gegen  $F^2$  verfeinert. Hohe Auslenkungsparameter für die Atome der THF-Liganden sprechen für eine Konformationsfehlordnung. Daraufhin wurden drei Kohlenstoffatome auf je zwei Positionen mit einem Besetzungsfaktor von ca. 0.5 verfeinert; chemisch äquivalente Bindungen in den Liganden wurden mit Restraints mit einer Standardabweichung von 0.01 Å einander angeglichen. Alle Nichtwasserstoffatome auf vollbesetzten Lagen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Methylen- und Methylgruppen wurden auf idealisierten Lagen eingeführt und nach dem Reitermodell verfeinert. Max./min. Restelektronendichte 1.063/–1.270 e Å<sup>-3</sup>.  $R1 = 0.0654$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] und  $wR2 = 0.1423$  (alle Daten). Verwendete Programme siehe Lit. [14]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-114097“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [11] Zum Beispiel Bi<sup>III</sup>-Halogenide: A. Schier, J. M. Wallis, G. Müller, H. Schmidbauer, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 757; N. J. Mammona, A. Zalkin, A. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 297; C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 1372; L. P. Battaglia, A. B. Corradi, I. M. Vezzosi, F. A. Zanoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1675.
- [12] D. H. R. Barton, B. Charpoit, E. T. H. Dau, W. B. Motherwell, C. Pascard, C. Pichon, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 586; X. Chen, Y. Yamamoto, K. Akiba, S. Yoshida, M. Yasui, F. Iwasaki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6653; S. Satoshi, M. Yasui, F. Iwasaki, Y. Yamamoto, X. Chen, K. Akiba, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, 50, 151.
- [13] C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. L. Hector, N. C. Norman, I. P. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1987; G. C. Allen, C. J. Carmalt, A. H. Cowley, A. L. Hector, S. Kamepalli, Y. G. Lawson, N. C. Norman, I. P. Parkin, L. K. Pickard, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1385.
- [14] a) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1983**, 39, 158; b) *SHELXTL* PC version 5.03, Siemens Analytical Instruments, Madison, WI, **1994**.

## Doppelte Insertion von koordinierten Phosphanylalkinliganden in eine Pt-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung\*\*

Jonathan P. H. Charmant, Juan Forniés,\* Julio Gómez, Elena Lalinde,\* M. Teresa Moreno, A. Guy Orpen und Santiago Solano

Die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch übergangsmetallvermittelte Reaktionen gehört zu den Hauptzielen der metallorganischen Chemie und spielt eine wichtige Rolle bei der Planung von effizienten und selektiven Prozessen.<sup>[1]</sup> Die intramolekulare Kupplung von Alkinen und ähnlichen C<sub>2</sub>-Liganden (Alkynyl, Vinyl, Vinyliden) ist besonders interessant, weil sie eine effektive Methode für die Synthese von nützlichen organischen Produkten ist.<sup>[2]</sup> Die leichte Wanderung und Insertion von C≡C-Einheiten in M-H- und M-C-Bindungen scheint nicht nur für diese Reaktionen entscheidend zu sein, sondern auch für viele katalytische Prozesse.<sup>[1, 2]</sup> In der Regel sind Bindungen zwischen einem Metall- und einem perfluorsubstituierten Kohlenstoffatom ziemlich inert gegenüber Insertionen, und man weiß nur sehr wenig über die Insertion von Acetylenfragmenten in die stabilen M-R<sub>F</sub>-Bindungen.<sup>[3]</sup>

Wir berichten hier über die erste doppelte Insertion von koordiniertem (Phenylethynyl)phosphan  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CPh}$  in eine Pt-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Bindung. Die Phosphanylalkine  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$  sind sehr vielseitige Verbindungen: Diese Liganden können nicht nur auf verschiedene Arten koordinieren,<sup>[4]</sup> sondern in einigen Fällen unter Spaltung der P-C(Alkin)-Bindungen in Phosphid- und Alkynylfragmente übergehen, die weitere Kupplungsreaktionen mit geeigneten ungesättigten Molekülen eingehen können.<sup>[4a,b, 5]</sup> Auch Insertionen in reaktive M-H- oder M-C-Bindungen sind bekannt,<sup>[6]</sup> und in mehreren neuen Veröffentlichungen werden oxidative Alkinkupplungsprozesse mit diesen ungesättigten phosphorsubstituierten Alkinen beschrieben.<sup>[7]</sup>

Wir haben kürzlich gezeigt, daß die Tetrahydrofuranliganden der sehr reaktiven Verbindung *cis*-[Pt(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] **1** leicht durch Alkine<sup>[8a]</sup> oder Alkynylmetallkomplexe<sup>[8b-d]</sup> ersetzt werden können. Die Reaktion von **1** mit *cis*-[PtX<sub>2</sub>-

[\*] Prof. Dr. J. Forniés

Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
Universidad de Zaragoza-Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+349) 76-761187  
E-mail: forniésj@posta.unizar.es

Dr. E. Lalinde, Dr. M. T. Moreno, S. Solano  
Departamento de Química  
Universidad de La Rioja  
E-26001 Logroño (Spanien)  
Fax: (+349) 41-259431  
E-mail: elena.lalinde@dq.unirioja.es

Dr. J. P. H. Charmant, J. Gómez, Prof. Dr. A. G. Orpen  
School of Chemistry, University of Bristol (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der D.G.E.S. (Spanien, Projekt PB95-0003C02-01 02) und der Universität von La Rioja (Projekt API-99/B17, Stipendium für J.G.) gefördert.



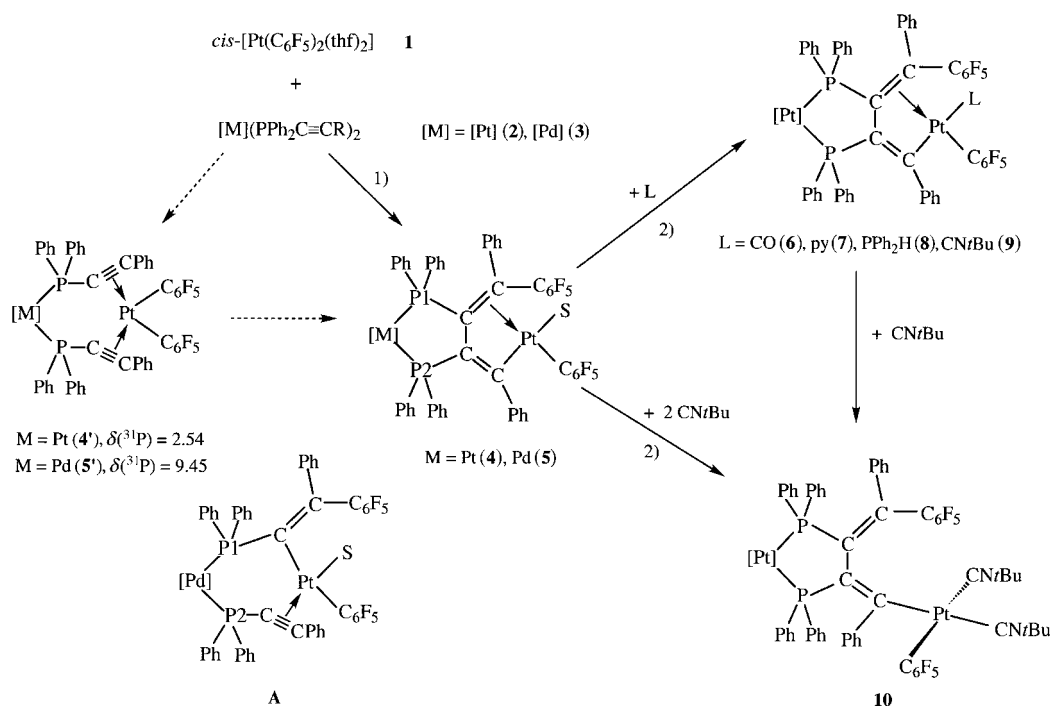
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Verfahren und spektroskopische Daten der Produkte) sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

( $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}'$ )<sub>2</sub>] ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{C}\equiv\text{CR}$ ;  $\text{R}' = \text{Ph}$ ,  $t\text{Bu}$ ) liefert jedoch nur homoverbrückte – ( $\mu\text{-X}$ )<sub>2</sub> ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,<sup>[8e]</sup>  $\text{C}\equiv\text{CR}$ <sup>[8f]</sup>) – oder heteroverbrückte – ( $\mu\text{-PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ )( $\mu\text{-Cl}$ )<sup>[8e]</sup> – zweikernige Komplexe. Um die Koordination von zwei  $\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR}$ -Molekülen als Brückenliganden zu erzwingen, untersuchten wir die Reaktion von **1** mit den Komplexen  $\text{cis-}[M(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})_2]$  ( $M = \text{Pt}$  (**2**),  $\text{Pd}$  (**3**);  $\text{R} = \text{Ph}$  (**a**),  $t\text{Bu}$  (**b**)), die nach Standardmethoden hergestellt wurden (siehe Hintergrundinformationen). Zu unserer Überraschung führten diese Reaktionen nicht zu den erwarteten bis[ $\mu\text{-}\kappa\text{P}:(\eta^2)\text{-}(\text{PPh}_2\text{C}\equiv\text{CR})$ ]-verbrückten  $\eta^2$ -Alkinen **4'** und **5'** (siehe Schema 1), sondern zu ungewöhnlichen Kupplungsprodukten.

Wie in Schema 1 dargestellt, reagierten die *tert*-Butyl derivative **2b** und **3b** nicht mit **1**, auch nicht unter Rückflußbedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5 h bei **2b** oder 1 h bei **3b**). Die Phenylethynylkomplexe **2a** und **3a** reagieren jedoch mit einer äquimolaren Menge **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu den gelben zweikernigen Komplexen **4** (82 %) bzw. **5** (66 %), die einen ungewöhnlichen 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)-1,3-butadien-1-yl-Liganden enthalten, der als zweizähniger  $\mu\text{-1}(3,4\text{-}\eta,\kappa\text{C}^1):2\kappa^2\text{P,P'}$ -Brückenligand fungiert. Durch IR- und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie (282.4 MHz) wurde nicht nur die Gegenwart einer  $\text{C-C}_6\text{F}_5$ -Einheit in **4** und **5** eindeutig nachgewiesen, sondern auch das Vorhandensein von vier verschiedenen Arten von  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Einheiten, was auf eine asymmetrische Struktur schließen läßt. Entsprechend werden zwei verschiedene  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale beobachtet ( $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): **4**:  $\delta = 24.81$  (d,  $^1J_{\text{Pt},\text{P}2} = 2284$ ,  $^3J_{\text{Pt},\text{P}2} = 276$  Hz), 36.03 (d,  $^1J_{\text{Pt},\text{P}1} = 2251$ ,  $J_{\text{P}2,\text{P}1} \approx 7$  Hz); **5**:  $\delta = 37.71$  (br.,  $^3J_{\text{Pt},\text{P}2} = 270$  Hz), 42.14 (br.s);  $\text{Pt1}$  stammt von **1**), aber zur eindeutigen Bestimmung der Art des unsymmetrischen Brückenliganden war eine Kristallstrukturanalyse notwendig.

Der Komplex **4** kristallisiert leicht aus verschiedenen Lösungsmitteln, aber keiner der erhaltenen Kristalle war für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Eine röntgenkristallographische Untersuchung von **5** wurde ebenfalls durchgeführt, aber Fehlordnungen an den Lösungsmittelkoordinationsstellen der  $\text{Pt}$ -Zentren (partielle Besetzung durch THF oder  $\text{H}_2\text{O}$ ) verhinderten eine befriedigende Verfeinerung.<sup>[9]</sup> Ungeachtet dessen deutete die Untersuchung an, daß die beiden Acetylenfragmente der Vorstufe **2** oder **3** mit einer der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen von **1** zu einem 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)-butadienyl-Liganden reagiert hatten, der die beiden Metallzentren verbrückt (Schema 1). Dies wird durch Röntgenuntersuchungen an Komplexen bestätigt, die durch Substitution des Liganden **5** entstehen (siehe unten). Einige ähnliche  $\eta^3$ -Butadienyl-(3,4- $\eta,\kappa\text{C}^1$ )-Grundgerüste wurden früher durch Insertion von zwei Alkinen in  $\text{Ru-X}$ - ( $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Me}$ )<sup>[10a]</sup> oder  $\text{Pd-X}$ -Bindungen ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Ph}$ )<sup>[10b,c]</sup> oder in cyclometallierte  $\text{Pd}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe erhalten.<sup>[11]</sup> In anderen Systemen zeigt die Butadienyleinheit stets symmetrische oder asymmetrische  $\eta^3$ -allylische (über  $\text{C}2\text{-C}4$ ) oder  $\eta^1$ -Bindungen (über  $\text{C}2$ ).<sup>[12]</sup>

Bei der Reaktion von **1** mit **2a** oder **3a** bei Raumtemperatur wurden keine Zwischenstufen nachgewiesen. Auf der Grundlage der ersten experimentellen Ergebnisse bei niedrigen Temperaturen ( $^{31}\text{P}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie zwischen  $-50$  und  $-10^\circ\text{C}$ ) postulieren wir jedoch, daß die Bildung von **4** und **5** schrittweise erfolgt. So wurden bei der Reaktion von **2a** mit **1** bei  $-50^\circ\text{C}$  neben dem erwarteten  $\eta^2$ -Alkinaddukt **4'** die Vorstufen (**2a**:**4'**  $\approx 1:1:0.4$ ) nachgewiesen und vollständig charakterisiert ( $\delta(^{31}\text{P}) = 2.15$  ( $^1J_{\text{Pt},\text{P}} = 2341$  Hz);  $\delta(^{19}\text{F}) \approx -116.1$  (br.),  $-120.1$  (br., *o*-F),  $-153.98$  (t),  $-160.5$  (*p*-F, Überlappung mit dem Signal für *p*-F von **1**),  $-163.0$  (m, *m*-F)). Bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde der Komplex **4** nachgewiesen. Seine Bildung und das allmähliche und gleich-



Schema 1. Synthese von **4–10**. 1)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0\text{--}10^\circ\text{C}$ , 45 min. 2)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur, 5–30 min.  $[M] = \text{cis-}M(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ,  $M = \text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$  (**a**),  $t\text{Bu}$  (**b**).  $\text{py} = \text{Pyridin}$ ,  $\text{S} = (\text{thf})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ . (Ergebnisse der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bei  $-30^\circ\text{C}$ .)



- [3] a) A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 5; b) P. M. Maitlis, P. Espinet, M. J. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 6 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 38.4; c) R. Usón, J. Forniés, *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, 28, 219; d) J. Browning, M. Green, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 97.
- [4] Übersichtsartikel: a) M. J. Went, *Polyhedron* **1995**, 14, 465, zit. Lit.; b) A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 113; siehe auch: R. S. Dickson, T. Simone, R. J. Parker, G. D. Fallou, *Organometallics* **1997**, 16, 1531; E. Lonattani, A. Lledós, J. Suades, A. Alvarez-Lorena, J. F. Piniella, *Organometallics* **1995**, 14, 1053.
- [5] a) E. Delgado, Y. Chi, W. Wang, G. Hogart, P. J. Low, G. D. Enright, S.-M. Peng, G.-H. Lee, A. J. Carty, *Organometallics* **1998**, 17, 2936; b) P. Blenkiron, G. D. Enright, P. J. Low, J. F. Corrigan, N. J. Taylor, Y. Chi, J.-Y. Saillard, A. J. Carty, *Organometallics* **1998**, 17, 2447; c) M. H. A. Benvenutti, M. D. Vargas, D. Braga, F. Grepioni, B. E. Mann, S. Naylor, *Organometallics* **1993**, 12, 2947, zit. Lit.
- [6] a) P. Rosa, P. Le Floch, L. Ricard, F. Mathey, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9417; b) Y. Miquel, A. Igau, B. Donnadiou, J. P. Majoral, L. Dupuis, N. Pirio, P. Meunier, *Chem. Commun.* **1997**, 279; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3504; c) W. Imhof, B. Eber, G. Huttner, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 21; d) D. Montlo, J. Suades, F. Dahan, R. Matthieu, *Organometallics* **1990**, 9, 2933; e) E. Sappa, G. Pasquinelli, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 601.
- [7] a) M. A. Bennett, C. J. Cobley, E. Wenger, A. C. Willis, *Chem. Commun.* **1998**, 1307; b) A. Mahieu, Y. Miquel, A. Igau, B. Donnadiou, J. P. Majoral, *Organometallics* **1997**, 16, 3086; c) D. K. Johnson, T. Rukachaisirikul, Y. Sun, N. J. Taylor, A. J. Canty, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 5544.
- [8] a) R. Usón, J. Forniés, M. Tomás, B. Menjón, C. Fortuño, A. J. Welch, D. E. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 275; b) J. Forniés, M. A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martínez, M. T. Moreno, *Organometallics* **1992**, 11, 2873; c) I. Ara, J. R. Berenguer, E. Eguizabal, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, F. Martínez, *Organometallics* **1998**, 17, 4578; d) J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Forniés, E. Lalinde, M. Tomás, *Organometallics* **1993**, 12, 6; e) J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1333; f) I. Ara, L. R. Falvello, S. Fernández, J. Forniés, E. Lalinde, A. Martín, M. T. Moreno, *Organometallics* **1997**, 16, 5923.
- [9] I. Ara, Universidad di Zaragoza, persönliche Mitteilung.
- [10] a) M. I. Bruce, A. Catlow, M. G. Humphrey, G. A. Koutsantonis, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 338, 59, zit. Lit.; b) P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 200, 161; c) E. A. Kelley, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 167.
- [11] a) J. Albert, J. Granell, J. Sales, J. Xolans, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 177; b) A. D. Ryabov, R. van Eldik, G. Le Borgne, M. Pfeffer, *Organometallics* **1993**, 12, 1386; c) J. P. Sutter, M. Pfeffer, A. De Cian, J. Fisher, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 11, 386; d) G. Zhao, Q.-G. Wang, T. C. W. Mak, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 2253; e) J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpin, M. C. Ramirez de Avellano, P. G. Jones, *Organometallics* **1999**, 18, 2683.
- [12] a) C. Slugove, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6175; b) C. P. Casey, S. Chung, Y. Ha, D. R. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 265, 127; c) D. Huang, M. Olivan, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, 17, 4700; d) C. S. Yi, N. Liu, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **1997**, 16, 3910; e) H. Werner, R. Wiedemann, P. Steiner, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 127; f) A. C. Dema, C. M. Lukehart, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 264, 193; g) S. A. Benyunes, L. Brandt, A. Fries, M. Green, M. F. Mahon, T. M. Papworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3785; h) A. C. Dema, C. M. Lukehart, A. T. McPhail, D. R. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7229; i) A. Furlani, M. V. Russo, A. C. Villa, A. G. Manfredotti, C. Guastini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2154.
- [13] a) A. J. Carty, S. E. Jacobson, R. T. Simpson, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 7254; b) A. J. Carty, D. K. Johnson, S. E. Jacobson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 5612; c) N. J. Taylor, S. E. Jacobson, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **1975**, 11, 2648; siehe auch: d) A. J. Carty, G. Hogarth, G. Enright, G. Frapper, *Chem. Commun.* **1997**, 1883.
- [14] a) A. Dormond, A. Dahchour, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 321; b) R. Usón, J. Forniés, P. Espinet, E. Lalinde, P. G. Jones, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 288, 249, zit. Lit.
- [15] A. C. Albeniz, P. Espinet, Y.-S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7145, zit. Lit.
- [16] Kristallstrukturanalyse von **8** ( $C_{74}F_{20}H_{36}P_3Pt_2$ ): orthorhombisch, Raumgruppe  $Pca2_1$ ,  $a = 23.197(2)$ ,  $b = 14.068(2)$ ,  $c = 23.264(2)$  Å,  $V = 7591.8(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 3.83$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 173(2)$  K. Insgesamt wurden 47379 Reflexe gemessen, davon waren 17225 unabhängig ( $R(\text{int}) = 0.0534$ ). Verfeinerung gegen  $R1 = 0.048$ ,  $wR2 = 0.116$  und  $S = 0.999$ . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-115339“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## $\alpha$ -Alkyl- $\alpha$ -amino- $\beta$ -lactampeptide: Design, Synthese und konformative Eigenschaften\*\*

Claudio Palomo,\* Jesus M. Aizpurua,\* Ana Benito, Regina Galarza, Uttam K. Khamrai, Jordi Vazquez, Beatriz de Pascual-Teresa, Pedro M. Nieto und Anthony Linden

Das Konzept, nach dem zwei benachbarte  $\alpha$ -Aminosäuren in einem Peptid **1** (Abbildung 1) miteinander verknüpft werden, um eine einzelne Konformation zu stabilisieren, wurde in den frühen 80er Jahren von Freidinger et al.

[\*] Prof. Dr. C. Palomo, Prof. Dr. J. M. Aizpurua, A. Benito, Dr. R. Galarza, Dr. U. K. Khamrai  
Departamento de Química Orgánica  
Universidad del País Vasco  
Facultad de Química  
Apdo 1072, E-20080 San Sebastián (Spanien)  
Fax: (+349) 43-212-236  
E-mail: qoppanic@sc.ehu.es  
Dr. J. Vazquez  
Departament de Química Orgànica  
Universitat de Barcelona, Barcelona (Spanien)  
Dr. B. de Pascual-Teresa  
(Computeranalyse)  
Departamento de Química Orgánica y Farmacéutica  
Universidad San Pablo, Madrid (Spanien)  
Dr. Pedro M. Nieto  
(NMR-Spektroskopie)  
Instituto de Investigaciones Químicas  
Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja  
Sevilla (Spanien)  
Dr. A. Linden  
(Röntgenstrukturanalyse)  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Universität des Baskenlandes (Projekte UPV 170.215-EA172/97 und 170.215-G47/98), vom Ministerio de Educacion y Cultura der spanischen Regierung (Projekt SAF-98-0159-CO2-01) sowie von der Gobierno Vasco (GV PI-123/98) gefördert. Wir danken dem CIEMAT (Spanien) für Computer-Rechenzeit und die Möglichkeit zur Nutzung der Einrichtungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.